

MARIAN ŻENKIEWICZ

Uniwersytet Kazimierza Wielkiego
Instytut Techniki
ul. Chodkiewicza 30, 85-064 Bydgoszcz
e-mail: marzenk@ukw.edu.pl

Analiza głównych metod badania swobodnej energii powierzchniowej materiałów polimerowych

Streszczenie — W artykule zaprezentowano analizę głównych metod obliczania wartości swobodnej energii międzyfazowej i swobodnej energii powierzchniowej (*SEP*) ciał stałych, w których kluczową rolę odgrywają wyniki pomiarów kąta zwilżania. Wskazano na podstawowe znaczenie równania Younga i hipotezy Berthelota jako merytorycznych podstaw tych metod. Omówiono różne sposoby wyznaczania wartości swobodnej energii międzyfazowej w układach ciało stałe–ciecz, w tym wyznaczania wartości tej energii na podstawie rozwiązań równań stanu oraz podziału *SEP* na niezależne składowe, ze szczególnym uwzględnieniem polimerów. Scharakteryzowano główne metody obliczania na tej podstawie wartości *SEP* tworzyw polimerowych. Przedstawiono sposób obliczania kąta zwilżania materiałów porowatych, granulatów, proszków i włókien na podstawie równania Washburna, co stanowi podstawę do obliczania *SEP* tych materiałów.

Słowa kluczowe: swobodna energia powierzchniowa, swobodna energia międzyfazowa, kąt zwilżania, polimery, materiały polimerowe.

ANALYSIS OF THE MOST IMPORTANT METHODS OF INVESTIGATIONS OF POLYMERIC MATERIALS' SURFACE FREE ENERGY

Summary — In the article the analysis of the main methods of calculations of interfacial free energy and surface free energy (*SEP*) values of solids, in which contact angle measurements' results play a key role, has been presented. The importance of Young's equation and Berthelot's hypothesis as the scientific basis of these methods has been indicated. Various methods of calculations of interfacial free energy values for solid-liquid systems, including calculations of this energy on the basis of state equations or *SEP* divide to independent components, (especially for polymers) were discussed. The most important methods of calculations of *SEP* values for polymeric materials on this basis were characterized. The methods of calculations of contact angle values for porous materials, granulated products, powders or fibers on the basis of Washburn equation, what is a base for calculations of *SEP* of these materials, were presented.

Key words: surface free energy, interfacial free energy, contact angle, polymers, polymeric materials.

Zwilżalność ciał stałych różnymi cieczami ma bardzo duże znaczenie praktyczne w wielu procesach przemysłowych m.in. takich jak kataliza, flotacja, nanoszenie powłok ochronnych, smarowanie, klejenie i drukowanie. Badania właściwości warstwy wierzchniej (WW) różnych materiałów, w tym ich zwilżalności i swobodnej energii powierzchniowej (*SEP*), są od ponad czterdziestu lat przedmiotem intensywnych prac naukowych. Wielkości te uważa się za ważne elementy oceny właściwości adhezyjnych polimerów w stanie stałym. Są one szczególnie przydatne w analizie efektów modyfikowania WW materiałów polimerowych. Zwilżalność i *SEP* są przedmiotem zainteresowania różnych dyscyplin naukowych, a głównie: fizyki, chemii, inżynierii materiałowej i biologii. Niedawno wyodrębniła się dyscyplina naukowa, zwana inżynierią powierzchni, która łączy

aspekty poznawcze i użytkowe zjawisk powierzchniowych [1–5].

Duże znaczenie w inżynierii powierzchni mają badania składu i struktury materiału WW, zjawisk międzyfazowych oraz struktury geometrycznej powierzchni materiałów polimerowych. Wyraźne rozróżnienie pojęć: powierzchnia i WW jest tu celowe, zarówno ze względów formalnych jak i metodologicznych. Powierzchnia jest jednym z podstawowych pojęć geometrii, rozumianym jako zbiór pewnych punktów lub prostych, a zatem w sensie fizycznym nie ma ona grubości. Natomiast WW określa się jako zewnętrzną warstwę materiału ograniczoną jego powierzchnią, obejmującą obszar materiału w głąb od powierzchni, o właściwościach różniących się od właściwości materiału rdzenia. Grubość tak zdefiniowanej WW zależy od wybranych cech fizycz-

nych i chemicznych, będących wyznacznikami tej warstwy. Może ona wynosić od ułamka nanometra (np. monowarstwy atomowe występujące w procesach adsorpcji) do kilkuset, a czasem nawet więcej, mikrometrów (np. warstwa wierzchnia przedmiotu z materiału polimerowego, wykonanego metodą wtryskiwania lub wytłaczania). Kompromisowym rozwiązaniem jest zdefiniowanie powierzchni w sposób stosowany w analizie powierzchni, zajmującej się instrumentalnym oznaczeniem jakościowego i ilościowego składu zewnętrznych warstw atomowych ciała stałego oraz substancji na nim zaadsorbowanych. Według tej definicji przyjmuje się, że powierzchnia będąca przedmiotem analizy, obejmuje warstwę o grubości od 1 do 4 zewnętrznych warstw atomowych. Aby podkreślić, że dane rozważania dotyczą bardzo cienkiej WW, stosuje się również określenia warstwa przypowierzchniowa lub warstwa powierzchniowa [4–6].

Głównym celem niniejszej pracy jest analiza głównych metod obliczania i określania *SEP* ciał stałych na podstawie wyników pomiarów kąta zwilżania, w tym także *SEP* występujących na granicach faz, ze szczególnym uwzględnieniem polimerów i materiałów polimerowych. Ma to służyć lepszemu zrozumieniu procesów fizycznych zachodzących na granicach faz ciała stałe–ciecz i prawidłowemu doborowi metod badawczych stosowanych do różnych układów fizycznych. Ponieważ dotyczy to w podobnym stopniu polimerów, tworzyw i materiałów polimerowych, więc pojęcia te przyjęto jako synonimy pomimo różnic istniejących między nimi.

ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYFAZOWE

Równanie Younga

Znane od ponad dwustu lat równanie Younga [7] i mierzona wartość kąta (Θ) zwilżania, stanowią podstawę obliczeń *SEP* materiałów polimerowych. Równanie Younga po zmodyfikowaniu przyjmuje postać:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \Theta \quad (1a)$$

lub:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s - \gamma_l \cos \Theta \quad (1b)$$

gdzie: γ_s — *SEP* ciała stałego, γ_{sl} — *SEP* międzyfazowa (faz: ciało stałe–ciecz), γ_l — *SEP* cieczy pomiarowej, Θ — kąt zwilżania ciała stałego cieczą pomiarową.

Jednak dopiero od drugiej połowy XX wieku rozpoczął się szybki rozwój badań zjawisk występujących na granicach faz, a w szczególności zjawisk adsorpcji, katalizy i zwilżania. Jednym z efektów tych badań są opracowania podstaw teoretycznych i empirycznych różnych metod określania wartości *SEP* ciał stałych, w tym głównie *SEP* materiałów polimerowych. Podstawowe znaczenie mają tu metody oparte na pomiarach kąta zwilżania, przede wszystkim ze względu na łatwość przeprowadzania pomiarów i dużą dokładność uzyskiwanych wyników [1, 3, 4].

Wartości γ_l i Θ , występujące w równaniu (1a), można łatwo wyznaczyć na podstawie pomiarów, nie wystarcza to jednak do wyznaczenia pozostałych dwóch niewiadomych tzn. γ_s i γ_{sl} . W przypadku ogólnym należałoby jeszcze uwzględnić wpływ adsorpcji cieczy pomiarowej na powierzchni fazy stałej [8, 9]. Jednak większość badaczy pomija to zjawisko gdyż w układach polimer w stanie stałym–ciecz pomiarowa wpływ jego nie jest istotny.

Zatem, aby rozwiązać równ. (1a) należy przyjąć dodatkowe założenia o związkach zachodzących między wielkościami γ_s , γ_l i γ_{sl} . Treści i interpretacje fizyczne tych założeń wyznaczają kierunki badań naukowych w tej dziedzinie i stanowią podstawę różnych metod określania wartości *SEP* materiałów polimerowych.

Równania stanu

Podstawowym założeniem tego kierunku badań było to, że γ_{sl} jest parametrem, którego wartość zależy od właściwości danego ciała i cieczy pomiarowej. Efektem tego założenia jest tzw. równanie stanu:

$$F(\gamma_s, \gamma_l, \gamma_{sl}) = 0 \quad (2a)$$

lub w innej postaci:

$$\gamma_{sl} = f(\gamma_s, \gamma_l) \quad (2b)$$

będące przedmiotem licznych badań, rozwijanych głównie przez Neumanna i współpr. [10–15].

Ten kierunek badań został zapoczątkowany już pod koniec XIX wieku przez Berthelota. Analizując oddziaływanie międzyfazowe i korzystając z termodynamicznej interpretacji badanych zjawisk przyjął on, że praca adhezji międzyfazowej (W_{sl}) jest równa średniej geometrycznej pracy kohezji badanego materiału (W_{ss}) i pracy kohezji cieczy pomiarowej (W_{ll}):

$$W_{sl} = (W_{ss} W_{ll})^{0.5} \quad (3)$$

Następnie korzystając z zależności:

$$W_{ss} = 2\gamma_s \quad (4a)$$

$$W_{ll} = 2\gamma_l \quad (4b)$$

i z równania Dupre [16]:

$$W_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (4c)$$

sformułował on hipotezę, zwaną powszechnie hipotezą Berthelota [17]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s \gamma_l)^{0.5} \quad (5)$$

Równ. (5) ma podstawowe znaczenie, jako punkt wyjścia do sformułowania zależności umożliwiających wyznaczenie wartości γ_s .

Antonow, podejmując niezależnie od Berthelota próbę wyznaczenia wartości γ_s , przedstawił zależność [18]:

$$\gamma_{sl} = |\gamma_l - \gamma_s| \quad (6)$$

Jednak w odróżnieniu od równ. (5) mającego częściowe uzasadnienie na gruncie teorii oddziaływań międzycząsteczkowych Londona, równ. (6) nie ma wystarczających podstaw naukowych i dlatego nie znalazło ono znaczącego zastosowania.

Próbie sformułowania równania stanu podjęli także Girifalco i Good [19]. Polegała ona na zmodyfikowaniu równ. (5) przez wprowadzenie parametru Φ , charakteryzującego oddziaływanie międzyfazowe:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\Phi(\gamma_s\gamma_l)^{0,5} \quad (7)$$

W przypadku układu międzyfazowego, w którym w obu jego częściach występują oddziaływania tego samego typu, przyjęto: $\Phi = 1$.

Kolejne trzy postacie równania stanu były efektem prac Neumanna i współpr. Pierwsze z nich zostało wprowadzone w oparciu o podstawowe zależności termodynamiczne opisujące oddziaływania międzycząsteczkowe [10, 20]:

$$\gamma_{sl} = \{(\gamma_s)^{0,5} - (\gamma_l)^{0,5}\} / \{1 - 0,015(\gamma_s\gamma_l)^{0,5}\} \quad (8)$$

drugie, będące modyfikacją hipotezy Berthelota opisanej równ. (5) [12]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s\gamma_l)^{0,5} \exp\{-\beta_1(\gamma_l - \gamma_s)^2\} \quad (9)$$

oraz trzecie, będące kolejną modyfikacją równ. (5) [15]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s\gamma_l)^{0,5} \{1 - \beta_2(\gamma_l - \gamma_s)^2\} \quad (10)$$

W równ. (9) i (10) wartości współczynników β_1 i β_2 zostały określone na podstawie wyników badań eksperymentalnych ($\beta_1 = 0,0001247$, $\beta_2 = 0,0001057$). Badania te polegały na pomiarach kąta zwilżania kilku standardowych ciał [pokrycie fluorowęglowe płytek miki, fluorowany kopolimer polietylen-polipropylen, poli(tereftalan etylenu)] różnymi cieczami pomiarowymi i zastosowaniu procedur iteracyjnych, sformułowanych na potrzeby automatycznej analizy kształtu kropli symetrycznej osiowo (ADSA — *automated axisymmetric drop shape analysis*) [21]. Wyniki tych badań charakteryzowały się dużą spójnością, co ma dowodzić, według ich autorów, poprawności przedstawionych równ. (9) i (10). Jednak w literaturze przedmiotu nie ma pełnej zgodności, co do znaczenia współczynników β_1 i β_2 [22]. Spór dotyczy tego, czy te współczynniki mają charakter stałych uniwersalnych, czy są to tylko wartości wynikające z zastosowanych procedur iteracyjnych.

Podział swobodnej energii powierzchniowej na składowe

W koncepcji podziału *SEP* na poszczególne składowe przyjmuje się, że wartość γ_{sl} zdeterminowana jest przez różne rodzaje oddziaływań międzyfazowych, które z kolei zależą zarówno od właściwości cieczy pomiarowej, jak i od właściwości WW badanego ciała. Prekursorem takiego podejścia był Fowkes [23, 24], który przyjął, że γ_s dowolnego ciała stałego (jak również i dowolnej cieczy) jest sumą niezależnych składowych:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h + \gamma_s^i + \gamma_s^{ab} + \gamma_s^o \quad (11)$$

gdzie: $\gamma_s^d, \gamma_s^p, \gamma_s^h, \gamma_s^i, \gamma_s^{ab}, \gamma_s^o$ — kolejne składowe *SEP*: dyspersyjna, polarna, wodorowa (oddziaływania związane z wiąza-

niami wodorowymi), indukcyjna, kwasowo-zasadowa, odpowiedzialna za wszystkie pozostałe oddziaływania.

Według Fowkesa składowa dyspersyjna *SEP* związana jest z oddziaływaniami Londona, które spowodowane są fluktuacją dipoli elektronowych. Oddziaływania te występują powszechnie w materii i polegają na przyciąganiu się przyległych atomów oraz cząsteczek. Wartość sił Londona zależy od rodzaju przyciągających się elementów materii, natomiast jest niezależna od innych rodzajów oddziaływań. Pozostałe oddziaływania van der Waalsa (tzn. oddziaływania Kesoma i Debye'a) zostały zakwalifikowane przez Fowkesa do grupy oddziaływań indukcyjnych.

Głównym przedmiotem badań Fowkesa były układy dwufazowe, zawierające jedno z ciał (ciecz lub ciało stałe), w którym występują jedynie oddziaływania dyspersyjne.

Ograniczając rozważania tylko do takich układów Fowkes określił wartość γ_{sl} dla ciała stałego i cieczy:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d\gamma_l^d)^{0,5} \quad (12)$$

Równ. (12) ma postać hipotezy Berthelota [równ. (5)] ograniczonej do międzyfazowych oddziaływań Londona.

Pewną modyfikację równ. (12), polegającą na zastąpieniu średniej geometrycznej oddziaływań międzyfazowych średnią arytmetyczną tych oddziaływań, zaproponował Zettlemoyer [25]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - (\gamma_s^d + \gamma_l^d) \quad (13)$$

Jednak, podobnie jak w przypadku równ. (6), propozycja Zettlemoyera nie znalazła szerszego zastosowania, głównie ze względu na niewystarczające uzasadnienie teoretyczne i eksperymentalne.

Istotną zmianę koncepcji Fowkesa zaproponowali Owens i Wendt [26] przyjmując, że suma wszystkich oddziaływań występujących po prawej stronie równ. (11), z wyjątkiem γ_s^d , jest oddziaływaniem polarnym (γ_s^p). Konsekwencją tego założenia jest zależność:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d\gamma_l^d)^{0,5} - 2(\gamma_s^p\gamma_l^p)^{0,5} \quad (14)$$

Z tego względu, że pojęcie oddziaływania polarne było rozumiane przez autorów równ. (14) inaczej niż przez Fowkesa, symbole γ_s^p (γ_l^p) mają inne znaczenie w równ. (11) i (14).

Akceptując pomysł Owensa i Wendta podziału *SEP* na dwie składowe, Wu [27, 28] określił wartość γ_{sl} zastępując dwa ostatnie człony równ. (14), stanowiące średnie geometryczne składowych γ_s^d i γ_l^d oraz γ_s^p i γ_l^p , średnimi harmonicznymi tych składowych i otrzymał zależność:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 4 \left\{ \gamma_s^d\gamma_l^d / (\gamma_s^d + \gamma_l^d) + \gamma_s^p\gamma_l^p / (\gamma_s^p + \gamma_l^p) \right\} \quad (15)$$

Pomimo małych różnic między wartościami γ_{sl} obliczonymi za pomocą równ. (14) i (15) koncepcja Wu nie odegrała istotnej roli w rozwoju badań nad zwilżalnością i *SEP* materiałów polimerowych.

Najnowszą, w grupie koncepcji podziału *SEP* ciał stałych i cieczy na składowe, jest propozycja van Ossa-Chauhury'ego-Gooda [29, 30]. Podstawowym założeniem przyjętym przez jej autorów był podział γ_s na dwie składowe: jedną obejmującą oddziaływania dalekiego zasięgu (Londona, Keesoma i Debye'a), zwaną składową Lifshitz-van der Waalsa (γ^{LW}) oraz drugą obejmującą oddziaływania krótkiego zasięgu (oddziaływania kwasowo-zasadowe), zwaną składową kwasowo-zasadową (γ^{AB}). Składowa γ^{AB} jest tu równa $2(\gamma^+\gamma^-)^{0,5}$, a symbole γ^+ i γ^- oznaczają odpowiednio składową kwasową i zasadową, które są związane z oddziaływaniami kwasowo-zasadowymi. Efektem prac tych autorów było sformułowanie równania:

$$\gamma_{sl} = [(\gamma_s^{LW})^{0,5} - (\gamma_l^{LW})^{0,5}]^2 + 2[(\gamma_s^+)^{0,5} - (\gamma_l^+)^{0,5}] \cdot [(\gamma_s^-)^{0,5} - (\gamma_l^-)^{0,5}] \quad (16)$$

stanowiące podstawę do określenia wartości *SEP*.

Inspiracją do sformułowania tej zależności były wyniki badań oddziaływań między proteinami (biopolimerami) i ciałami hydrofobowymi oraz próba wyjaśnienia niejasnego wówczas pojęcia wiązanie hydrofobowe [29].

METODY OBLICZEŃ *SEP* MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH OPARTE NA PODZIALE JEJ NA SKŁADOWE NIEZALEŻNE

Metoda Fowkesa

Łącząc równ. (1a) i (12) otrzymuje się wzór umożliwiający obliczenie wartości *SEP* ciała niepolarnego (tzn. takiego, dla którego $\gamma_s = \gamma_s^d$):

$$\gamma_s = \gamma_s^d = \gamma_l^d (1 + \cos\Theta)^2 / (4\gamma_l^d) \quad (17a)$$

W przypadku, kiedy ciecz pomiarowa jest cieczą dyspersyjną (tzn. $\gamma_l = \gamma_l^d$) równ. (17a) przyjmuje prostszą postać:

$$\gamma_s = \gamma_s^d = 0,25\gamma_l (1 + \cos\Theta)^2 \quad (17b)$$

Stosując równ. (17a) można także obliczyć składową dyspersyjną dowolnej cieczy pomiarowej. Jako materiał referencyjny stosuje się wówczas politetrafluoroetylen, będący materiałem całkowicie niepolarnym, dla którego $\gamma_s^d = 18 \text{ mJ/m}^2$. Przekształcając równanie (17a) i podstawiając $\gamma_s^d = 18 \text{ mJ/m}^2$, można otrzymać:

$$\gamma_l^d = \gamma_l^2 (1 + \cos\Theta)^2 / 72 \quad (17c)$$

Metodę Fowkesa można także stosować do wyznaczenia wartości γ_s dowolnego ciała. W takim przypadku podczas stosowania równ. (1b), (12) i (17b) przyjmuje się, że: $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ i $\gamma_l = \gamma_l^d + \gamma_l^p$. W pierwszej kolejności należy wykonać pomiar kąta zwilżania danego ciała cieczą dyspersyjną i korzystając z równ. (17b) wyznaczyć wartość γ_s^d . Kolejny pomiar kąta zwilżania (Θ_p) wykonuje się cieczą, której wartość γ_l składa się z części

dyspersyjnej i polarnej. Następnie korzystając dodatkowo z równ. (14) i uwzględniając wyznaczone już wartości γ_s^d i Θ_p można obliczyć wartość γ_s^p ze wzoru:

$$\gamma_s^p = \{0,5\gamma_l (1 + \cos\Theta_p) - (\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0,5}\}^2 / \gamma_l^p \quad (18)$$

W metodzie Fowkesa jako cieczy pomiarowe zaleca się stosować wodę ($\gamma_l^d = 21,8 \text{ mJ/m}^2$ i $\gamma_l^p = 51 \text{ mJ/m}^2$) jako ciecz zawierającą składową polarną o dużej wartości i diiodometan ($\gamma_l = \gamma_l^d = 50,8 \text{ mJ/m}^2$) jako ciecz dyspersyjną. Należy przy tym zauważyć, że w przypadku *SEP* diiodometanu brak jest w literaturze przedmiotu pełnej zgodności, gdyż niektóre źródła podają, że $\gamma_l \neq \gamma_l^d$, a $\gamma_l^d = 48,5 \text{ mJ/m}^2$ i $\gamma_l^p = 2,3 \text{ mJ/m}^2$ [31].

Metoda Fowkesa jest stosowana w pomiarach *SEP* materiałów polimerowych przez niektóre laboratoria specjalistyczne [32]. Stosując tę metodę należy pamiętać, że podstawowym jej założeniem jest niezależność i addytywność oddziaływań dyspersyjnych oraz polarnych.

Metoda Owensa-Wendta

Metoda ta oparta jest o takie same założenia jak metoda Fowkesa. W sensie matematycznym metody te są tożsame, natomiast nieco inny jest przebieg obliczeń wartości *SEP*. Łącząc równ. (1b) i (14) otrzymuje się równanie:

$$(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0,5} + (\gamma_s^p \gamma_l^p)^{0,5} = 0,5\gamma_l (1 + \cos\Theta) \quad (19)$$

Ponieważ w równ. (19) występują dwie niewiadome γ_s^d i γ_s^p , jest ono niewystarczające do wyznaczenia poszukiwanej wartości *SEP*. Z tego względu należy przeprowadzić pomiary kąta zwilżania jeszcze jedną cieczą pomiarową, co umożliwi sformułowanie równania takiej samej postaci, co (19) ale z innymi wartościami stałych współczynników. W efekcie otrzymuje się układ dwóch równań liniowych:

$$\begin{cases} x + ay = b(1 + \cos\Theta_1) \\ x + cy = d(1 + \cos\Theta_2) \end{cases} \quad (20)$$

gdzie: $x = (\gamma_s^d)^{0,5}$, $y = (\gamma_s^p)^{0,5}$, Θ_1 , Θ_2 — wartości kątów zwilżania dwiema cieczami pomiarowymi; a , b , c , d — współczynniki, których wartości zależą od rodzaju cieczy pomiarowych.

Aby na rozwiązanie układu (20) jak najmniejszy wpływ miały błędy występujące podczas określania wartości składowych γ_l^d i γ_l^p , należy tak dobierać cieczy pomiarowe, żeby jedna z nich charakteryzowała się możliwie dużą wartością składowej polarnej, a druga była cieczą dyspersyjną. Warunki takie dobrze spełniają pary cieczy wybrane ze zbioru cieczy złożonego z wody (W), gliceryny (G), formamidu (F), diiodometanu (D) i α -bromonaftalenu (B). W pomiarach kąta zwilżania mogą być stosowane takie pary cieczy jak: (W, D), (W, B), (G, D), (G, B), (F, D) i (F, B). Wartości współczynników układu (20) dotyczące tych par cieczy pomiarowych przedstawiliśmy w [33].

Metoda Owensa-Wendta należy do najbardziej popularnych metod obliczania *SEP* materiałów polimerowych, przy czym do pomiarów kątów zwilżania najczęściej stosuje się wodę i diiodometan.

Metoda van Ossa-Chauhury'ego-Gooda

Uwzględniając, że składowa γ^{AB} jest równa $2(\gamma^+\gamma^-)^{0,5}$ i łącząc równ. (1b) z równ. (16) autorzy tej metody uzyskali równanie [30]:

$$\left(\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}\right)^{0,5} + \left(\gamma_s^+ \gamma_l^-\right)^{0,5} + \left(\gamma_s^- \gamma_l^+\right)^{0,5} = 0,5(1 + \cos \Theta) \quad (21)$$

W równaniu tym występują trzy niewiadome: γ_s^{LW} , γ_s^+ i γ_s^- i dlatego wyznaczenie ich wymaga rozwiązania układu trzech niezależnych równań liniowych, analogicznego w swojej postaci do układu (20). Układ taki uzyskuje się stosując trzy cieczy pomiarowe i mierząc ich kąty zwilżania badanego materiału polimerowego. W skład takiego zestawu cieczy pomiarowych powinny wchodzić dwie cieczy bipolarne i jedna apolarna. Wartości współczynników układu równań otrzymane w wyniku zastosowania kilku różnych zestawów cieczy pomiarowych przedstawiliśmy w [33].

W odróżnieniu od rozwiązania układu równań występującego w metodzie Owensa-Wendta, rozwiązanie układu trzech równań typu (21), stosowanego w metodzie van Ossa-Chauhury'ego-Gooda, nie zawsze może być jednoznacznie interpretowane. Wynika to z uwarunkowań tego układu, co związane jest zarówno z rodzajem dobranych cieczy pomiarowych, jak i ze sposobem wyznaczania wartości ich γ_s^{LW} , γ_s^+ i γ_s^- . Kryterium dobrego uwarunkowania układu równań spełniają m.in. następujące zestawy cieczy pomiarowych: (W, G, D), (W, F, D) i (G, F, B). Wyczerpującą analizę tych uwarunkowań i ograniczeń przedstawiliśmy w [34].

Metoda van Ossa-Chauhury'ego-Gooda jest niewątpliwie jednym z najnowszych osiągnięć w badaniach *SEP* materiałów polimerowych. Pomimo licznych sporów i kontrowersji dotyczących jej wyników, umożliwia ona lepsze poznanie badanych zjawisk, a w szczególności międzyfazowych oddziaływań kwasowo-zasadowych.

INNE METODY OKREŚLANIA *SEP* MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Metoda Zismana

Metoda ta służy do wyznaczania tzw. krytycznej swobodnej energii powierzchniowej (γ_c), która nie jest równa i tożsama z wartością γ_s , występującą w równaniu (1a). Według Zismana [35, 36] wartość γ_c badanego ciała stałego jest równa wartości γ_l cieczy tworzącej z tym ciałem kąt zwilżania równy zero i wyznaczana jest na podstawie wyników badań empirycznych. Polegają one na pomiarach kąta zwilżania badanego materiału cieczami z wybranego szeregu homologicznego związków

organicznych. Na tej podstawie tworzy się wykres w układzie, którego rzędną stanowią wartości cosinusa zmierzonych kątów zwilżania (Θ) a odcięta wartości γ_l stosowanych cieczy. Wartości $\cos \Theta$ cieczy z szeregu *n*-alkanów układają się na tym wykresie w przybliżeniu wzdłuż linii prostej. Wówczas ekstrapolacja tego wykresu do punktu, w którym $\cos \Theta = 1$, wyznacza wartość γ_c , która jest równa wartości odciętej odpowiadającej temu punktowi.

Uzyskane wyniki pomiarów można opisać za pomocą zależności, która jest równaniem prostej w przyjętym układzie współrzędnych:

$$\cos \Theta = 1 + b(\gamma_c - \gamma_l) \quad (22)$$

gdzie: *b* — współczynnik kierunkowy prostej, stanowiącej aproksymację wyników pomiarów.

Łącząc równ. (1a) i (22) oraz dokonując odpowiednich przekształceń można określić zależność między γ_s i γ_c badanego materiału:

$$\gamma_s = (b\gamma_c + 1)^2 / (4b) \quad (23)$$

Z analizy sposobu wyprowadzania zależności (23) wynika, że możliwe jest także drugie rozwiązanie, które ma postać: $\gamma_s = \gamma_c$.

Wyniki prac Zismana stanowiły ówczesnie istotny postęp w zrozumieniu zjawisk związanych ze zwilżaniem i określaniem *SEP* materiałów polimerowych. Jednak obecnie, głównie ze względu na niepełne uzasadnienie teoretyczne tej metody oraz ze względu na dość pracochłonne procedury badawcze nie jest ona powszechnie stosowana.

Metoda Neumanna

Metoda Neumanna wynika z odpowiedniego przekształcenia i połączenia równ. (1b) i uszczegółowionego równ. (2b). Efektem poszukiwania odpowiedniej postaci równania stanu (2b) były kolejne jego wersje w postaci równ. (8), (9) i (10). Każda z tych wersji w połączeniu z równ. (1b) umożliwia uzyskanie niejawniej zależności γ_s od γ_l i Θ . W odróżnieniu od metod określania *SEP* opartych na podziale jej na niezależne składowe [równ. (18), (19) i (21)], gdzie wymagane jest stosowanie dwóch lub trzech różnych cieczy pomiarowych, w metodzie Neumanna, niezależnie od jej wersji, stosuje się tylko jedną ciecz pomiarową.

Z trzech dotychczasowych wersji równań Neumanna, przedmiotem badań i wielu polemik są dwie najnowsze wersje, wynikające z równ. (9) i (10):

$$(\gamma_s / \gamma_l)^{0,5} \exp\{-\beta_1(\gamma_l - \gamma_s)^2\} = 0,5(1 + \cos \Theta) \quad (24a)$$

$$(\gamma_s / \gamma_l)^{0,5} \{1 - \beta_2(\gamma_l - \gamma_s)^2\} = 0,5(1 + \cos \Theta) \quad (24b)$$

Podstawowe wątpliwości dotyczące metody Neumanna wynikają stąd, że równ. (24a) i (24b) zostały określone za pomocą procedur iteracyjnych, w których danymi wyjściowymi były wyniki pomiarów kątów

zwilżania różnych polimerów [13, 15]. Z naszych badań wynika, że w przedziale wartości *SEP* od 20 do 50 mJ/m², tzn. w przedziale wartości charakterystycznym dla większości materiałów polimerowych, w tym także tych z modyfikowaną WW, występują znaczne różnice w wartościach tej energii obliczanej metodami Owensa-Wendta i Neumanna [37, 38].

Metoda oparta na pomiarach histerezy kąta zwilżania

Jest to jedna z najnowszych metod określania wartości *SEP* materiałów polimerowych, która została sformułowana zaledwie przed kilku laty [39, 40]. Polega ona na pomiarach kąta napływu (Θ_a) i kąta cofania (Θ_r) tą samą cieczą pomiarową o znanej wartości γ_l . Wartość *SEP* badanego materiału polimerowego określa się wówczas na podstawie równania:

$$\gamma_s = \gamma_l (\cos \Theta_r + \cos \Theta_a) \left\{ \frac{(1 + \cos \Theta_a)^2}{(1 + \cos \Theta_r)^2 - (1 + \cos \Theta_a)^2} \right\} \quad (25)$$

W odróżnieniu od poprzednio przedstawionych koncepcji, autorzy równ. (25) uwzględnili zjawisko adsorpcji na granicy faz. Przyjęli oni następujące założenia:

— kąt zwilżania występujący w równ. (1a) jest kątem napływu i wówczas równanie to ma postać:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma \cos \Theta_a \quad (26a)$$

— wartość *SEP* (γ_{sf}) danego ciała z uwzględnieniem zjawiska adsorpcji, występującego podczas pomiaru Θ_r , można opisać zależnością:

$$\gamma_{sf} = \gamma_{sl} + \gamma \cos \Theta_r \quad (26b)$$

— między wartościami γ_s i γ_{sf} zachodzi zależność:

$$\gamma_{sf} = \gamma_s + \pi \quad (26c)$$

gdzie: π — równowagowe ciśnienie błonki rozptywiającej się cieczy pomiarowej

— pracę adhezji cieczy można określić na podstawie równ. (4b), przy czym w zależności od układu międzyfazowego, w równaniu tym stosuje się odpowiednio Θ_a lub Θ_r .

Korzystając z równań Younga i Dupre a także z parametru Φ zdefiniowanego przez Girifalco i Gooda [19] oraz dokonując odpowiednich podstawień i przekształceń równ. (26a)—(26c) można wyprowadzić równ. (25). Wyprowadzając to równanie jego autorzy nie musieli dokonywać weryfikacji podstaw dotychczasowego stanu wiedzy w tym zakresie. Nasze badania [41] napełnionej folii poliolefinowej, modyfikowanej metodą wyładowań koronowych, potwierdziły przydatność tej metody do obliczeń *SEP*.

Zatem wyznaczenie *SEP* danego materiału polimerowego na podstawie równ. (25) wymaga pomiarów Θ_a i Θ_r oraz znajomości wartości γ_l stosowanej cieczy pomiarowej. Jednak, jak to zresztą podkreślają autorzy tej metody, wyniki obliczeń *SEP* na podstawie równ. (25) zależą od rodzaju stosowanej cieczy pomiarowej. Tym samym potwierdzają oni nasze wcześniejsze obserwacje

dotyczące innych metod obliczania *SEP* materiałów polimerowych [42, 43].

ZWILŻALNOŚCI I *SEP* MATERIAŁÓW POROWATYCH, GRANULATÓW, PROSZKÓW ORAZ WŁÓKIEŃ

Podczas badań materiałów porowatych, proszków, granulatów i włókien, pomiary kąta zwilżania nie mogą być wykonywane za pomocą goniometru. Związane jest to z często występującym, bardzo szybkim wnikaniem cieczy pomiarowej w porowatą strukturę materiału, na którym osadza się krople tej cieczy. Z kolei w przypadku proszków i granulatów brak jest możliwości osadzania takich kropeł ze względu na postać tych materiałów. Badając zwilżalności cienkich włókien można, co prawda osadzać na nich krople cieczy pomiarowych o bardzo małej objętości, ale jest to dość trudne, wymaga specjalistycznych urządzeń dozujących i pomiarowych a także jest obciążone dużymi błędami.

Jedną z możliwości pokonania tych ograniczeń jest zastosowanie technik pomiarowych, w których korzysta się z teorii i równania Washburna [44]. Równanie to w swojej pierwotnej postaci przedstawia zależność między szybkością wnikania cieczy w kapilarę, a innymi wielkościami i ma postać:

$$v = r \gamma_l \cos \Theta / (2\eta x) \quad (27)$$

gdzie: v — szybkość wnikania cieczy w kapilarę, r — promień kapilary, γ_l — *SEP* cieczy wnikającej w kapilarę, Θ — kąt zwilżania, jaki tworzy ciecz wnikająca z kapilarą, η — lepkość cieczy wnikającej, x — wysokość wnikania cieczy.

Przyjmując założenie, że podobny przebieg mają zjawiska kapilarnego wnikania cieczy w materiał porowaty, można równ. (27) adoptować do pomiaru kąta zwilżania tych materiałów. Uwzględniając, iż masę (m) cieczy wnikającej w kapilarę można przedstawić za pomocą wzoru:

$$m = \pi r^2 \rho x \quad (28)$$

gdzie: ρ — masa właściwa cieczy,

a szybkość wnikania można zastąpić czasem wnikania, wyznaczanym z powszechnie znanego wzoru $v = x/t$, otrzymuje się zależność:

$$t = 2 \eta m^2 / (\pi^2 r^5 \rho^2 \gamma_l \cos \Theta) \quad (29)$$

a stąd:

$$\cos \Theta = (m^2 / t) (\eta / \rho^2 \gamma_l) (2 / \pi^2 r^5) \quad (30)$$

Równ. (30), uzyskane w wyniku przekształceń równ. (27), opisuje przypadek wnikania cieczy do pojedynczej kapilary. Zakładając, że na powierzchni próbki badanego materiału porowatego znajduje się n porów o zbliżonych wymiarach, które można zastąpić za pomocą n kapilar o średnim promieniu r oraz powtarzając przedstawione wyżej przekształcenia, otrzymuje się zależność:

$$\cos \Theta = (m^2 / t) (\eta / \rho^2 \gamma_l) (2 / \pi^2 r^5 n^2) \quad (31)$$

i dokonując podstawienia ostatecznie:

$$\cos \Theta = (m^2 / t) A B \quad (32)$$

Równ. (32) stanowi podstawę obliczania kąta zwilżania materiałów porowatych i następnie obliczania ich

SEP. Przedmiotem pomiarów jest tu wzrost masy badanej próbki, równy masie cieczy wnikałej w tę próbkę w czasie t wykonywania pomiaru. Wielkości te tworzą pierwszy człon prawej strony równ. (32). Drugi człon tego równania ma postać stałej (A), której wartość jest ściśle związana z rodzajem cieczy pomiarowej. Trzeci człon (B) zależy od właściwości badanego materiału i musi być wyznaczany eksperymentalnie.

W celu wyznaczenia wartości B należy wykonać pomiary cieczą, której kąt zwilżania badanego materiału jest równy zero. Wówczas:

$$B = t / (m^2 A) \quad (33)$$

Określoną w ten sposób wartość stałej B można przyjmować do dalszych badań pod warunkiem, że próbki badanego materiału porowatego mają zawsze takie same wymiary (wartość B zależy od wymiarów próbki) oraz że mają jednorodną strukturę geometryczną powierzchni.

Pomiar masy cieczy wnikałej w badany materiał porowaty przeprowadza się w następujący sposób. Odpowiednio przygotowaną próbkę tego materiału zawieszają nad pojemnikiem z cieczą pomiarową za pomocą ciężła mocowanego do czujnika pomiaru masy. Należy przy tym zachować równoległość między powierzchniami płytki i cieczy. Następnie, za pomocą specjalnego mechanizmu, pojemnik z cieczą pomiarową podnosi się w taki sposób, aby nastąpił bezpośredni kontakt cieczy z powierzchnią próbki. W chwili osiągnięcia tego kontaktu rozpoczyna się pomiar czasu i przyrostu masy próbki, zachodzącego wskutek wnikaania do niej cieczy pomiarowej. Zakończenie pomiaru następuje po zadanim z góry czasie lub w chwili zakończenia przyrostu masy próbki. Podobną procedurę przeprowadza się przy wyznaczeniu wartości stałej B . Wartość stałej A wyznacza się na podstawie wielkości charakteryzujących danej cieczy pomiarowej [drugi człon w nawiasach z prawej strony równ. (31)]. Mając te dane wystarczy je wstawić do równ. (32) i obliczyć wartość kąta zwilżania. Obliczenia SEP badanego materiału można przeprowadzić różnymi metodami, opisanymi wcześniej, korzystając z wartości tak określonego kąta zwilżania.

Wyznaczanie kąta zwilżania granulatów, proszków i włókien odbywa się w podobny sposób. W tych przypadkach należy stosować specjalny pojemnik z dnem sitowym, w którym umieszcza się granulaty lub proszek, albo specjalny uchwyt, w którym umieszcza się wiązkę włókien.

Ograniczeniem występującym podczas tych badań jest to, że ciecz pomiarowa nie może tworzyć z badanym materiałem kąta zwilżania większego niż 90° , gdyż jest to warunek wnikaania kapilarnego cieczy w ten materiał. Bardzo ważne jest także to, aby pomiary masy wnikałej cieczy i czasu wnikaania były wykonywane z dużą dokładnością oraz aby z jak najmniejszym błędem wyznaczać wartość stałej B i w jednakowy sposób przygotowywać próbki materiału do badań, gdyż te czynniki mają decydujący wpływ na obliczaną wartość kąta zwilżania.

Przekształcone równanie Washburna (32) jest przydatnym narzędziem do określania kąta zwilżania materiałów porowatych, proszków i włókien. Istnieją już urządzenia umożliwiające przeprowadzanie tych pomiarów [45]. Jednak, podobnie jak i w przypadku innych metod badania SEP, nie brakuje tu propozycji zmodyfikowania tej metody głównie ze względu na to, że według niektórych autorów kąt zwilżania określany tą metodą nie jest tożsamy z kątem zwilżania występującym w równ. (1a) [46, 47].

PODSUMOWANIE

Równanie Younga, pomimo upływu ponad dwustu lat od chwili jego sformułowania, stanowi nadal podstawę różnych metod badania i obliczania SEP materiałów polimerowych w stanie stałym, prowadzonych na podstawie pomiarów wartości kąta zwilżania tych materiałów cieczami pomiarowymi. Także równanie Dupre i hipoteza Berthelota mają tu kluczowe znaczenie. Podstawy uzasadnienia teoretycznego wszystkich metod rozważanych w niniejszym artykule (z wyjątkiem metody Zismana) zostały stworzone przez tych trzech wielkich uczonych.

Ponieważ równanie Younga zawiera dwie niewiadome (γ_s i γ_{sl}) główny wysiłek twórców różnych metod określania wartości γ_s koncentrował się na poszukiwaniu odpowiednich formuł umożliwiających wyrażenie wartości γ_{sl} za pomocą γ_s i γ_l , oraz ich składowych, a niekiedy także innych wielkości i współczynników liczbowych. Na tym etapie badań korzystano szeroko z równania Dupre i z hipotezy Berthelota.

Zjawiska oddziaływań międzyfazowych w układach różnych cieczy i różnych materiałów polimerowych, a szczególnie zależności matematyczne opisujące wartości tych oddziaływań, nie są jeszcze w pełni poznane. Opracowując poszczególne metody obliczania wartości SEP materiałów polimerowych na podstawie wartości mierzonych kątów zwilżania przyjmowano różne założenia. Z tych względów wartości SEP danego materiału określone różnymi metodami i przy użyciu różnych cieczy pomiarowych nie są sobie równe. Jeszcze bardziej złożona sytuacja występuje wówczas, gdy prowadzone są badania SEP materiału z modyfikowaną WW. W zależności od poziomu modyfikacji zmienia się skład chemiczny i struktura tej warstwy, co powoduje zmiany oddziaływań międzyfazowych i tym samym zmiany wartości SEP obliczanej poszczególnymi metodami. Z tych względów przedmiotem analiz porównawczych mogą być tylko wyniki uzyskane tą samą metodą i przy użyciu tych samych cieczy pomiarowych.

Pomimo pewnych zastrzeżeń metoda obliczania SEP materiałów porowatych, granulatów, proszków i włókien za pomocą równania Washburna jest w praktyce bardzo przydatna. Brak jest aktualnie innej, odpowiednio atrakcyjnej, alternatywy dla tej metody. Najtrudniejszym jej elementem, mającym duży wpływ na dokład-

ność uzyskanych wyników, jest właściwe wyznaczenie stałej B przekształconego równania Washburna i takie przygotowywanie kolejnych próbek badanych, aby wartość tej stałej nie ulegała zmianie.

LITERATURA

1. Praca zbiorowa: „Wettability” (red. Berg J. C.), „Surfactant science series”, vol. 49., Marcel Dekker, New York 1993.
2. Praca zbiorowa: „Polymer Surfaces and Modifications: Characterization, Modification and Application” (red. Mittal K. L., Lee K.-W.), VSP, Utrecht 1997.
3. Garbassi F., Morra M., Occhiello E.: „Polymer Surfaces. From Physics to Technology”, John Wiley, Chichester 1998.
4. Żenkiewicz M.: „Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych”, WNT, Warszawa 2000.
5. Burakowski T., Wierchoń T.: „Inżynieria powierzchni metali”, WNT, Warszawa 1995.
6. PN-EN ISO 4287: 1999, „Struktura geometryczna powierzchni: metoda profilowa”.
7. Young T.: *Phil Trans. R. Soc. London* 1805, **95**, 65.
8. Bangham D. H.: *Trans. Faraday Soc.* 1937, **33**, 805.
9. Bangham D. H., Razouk R. I.: *Trans. Faraday Soc.* 1937, **33**, 1459.
10. Dredgier O., Neumann A. W., Sell P. J.: *Kolloid-Z.Z. Polym.* 1965, **201**, 52.
11. Neumann A. W., Good R. J., Hope C. J., Sejpol M.: *J. Coll. Interf. Sci.* 1974, **49**, 291.
12. Li D., Neumann A. W.: *J. Coll. Interf. Sci.* 1990, **137**, 304.
13. Li D., Neumann A. W.: *J. Coll. Interf. Sci.* 1992, **148**, 190.
14. Praca zbiorowa: „Applied Surface Thermodynamic” (red. Neumann A. W., Spelt J. K.), Marcel Dekker, New York 1996.
15. Kwok D. Y., Neumann A. W.: *Adv. Coll. Interf. Sci.* 1999, **81**, 167.
16. Dupre A.: „Theorie Mecanique de La Chaleur”, Gauthier-Villan, Paris 1869.
17. Berthelot D.: *Compt. Rend.* 1898, **126**, 1857.
18. Antonow G.: *J. Chem. Phys.* 1907, **5**, 372.
19. Girifalco L. A., Good R. J.: *J. Phys. Chem.* 1957, **61**, 904.
20. Ward C. A., Neumann A. W.: *J. Coll. Inter Sci.* 1974, **49**, 286.
21. Rotenberg Y., Boruvka L., Neumann A. W.: *J. Coll. Interf. Sci.* 1983, **93**, 169.
22. Delia Volpe C., Maniglio D., Bragnara M., Siboni S., Morra M. J.: *J. Coll. Interf. Sci.* 2004, **271**, 434.
23. Fowkes F. M.: *Ind. Eng. Chem.* 1964, **56**, 40.
24. Fowkes F. M.: *J. Adhesion* 1972, **4**, 155.
25. Praca zbiorowa: „Hydrophobic Surfaces” (red. Fowkes F. M.), Academic Press, New York 1969.
26. Owens D. K., Wendt R. C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1969, **13**, 1741.
27. Wu S.: *J. Polym. Sci.* 1911, **C34**, 19.
28. Wu S.: „Polymer Interface and Adhesion”, Marcel Dekker, New York 1982.
29. van Oss C. J., Good R. J., Chaudhury M. K.: *J. Coll. Interf. Sci.* 1986, **111**, 378.
30. van Oss C. J., Chaudhury M. K., Good R. J.: *Chem. Rev.* 1988, **88**, 927.
31. Dann J. R.: *J. Coll. Interf. Sci.* 1970, **30**, 302.
32. Rulison C.: „Application Note No 213”, Krüss, Hamburg 2000.
33. Żenkiewicz M., Czupryńska J.: „Wybrane zagadnienia modyfikowania radiacyjnego materiałów polimerowych”, Wydawnictwo Akademii Bydgoskiej, Bydgoszcz 2003.
34. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2006, **51**, 169.
35. Fox H. W., Zisman W. A.: *J. Coll. Sci.* 1952, **7**, 109.
36. Fox H. W., Zisman W. A.: *J. Coll. Sci.* 1952, **7**, 428.
37. Żenkiewicz M.: *Archiwum Nauki o Materiałach* 1989, **10**, 43.
38. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2006, **51**, 442.
39. Chibowski E., Ontiveros-Ortega A., Perea-Carpio R.: *J. Adhesion Sci. Technol.* 2002, **16**, 1367.
40. Chibowski E.: *Adv. Coll. Interf. Sci.* 2003, **103**, 149.
41. Żenkiewicz M.: *Polimery* 2005, **50**, 429.
42. Żenkiewicz M.: *J. Adhes.* 2001, **77**, 25.
43. Żenkiewicz M.: *Int. J. Adhes. Adhesiv.* 2005, **25**, 61.
44. Washburn E. W.: *Phys. Rev. Ser. 2* 1921, **17**, 273.
45. „Krüss K100 Tensiometers. Newest Technology for Highest Measuring Performance”, Krüss GmbH, Hamburg 2005.
46. Chibowski E., Hołysz L.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 1997, **11**, 1289.
47. Chibowski E.: *J. Adhes. Sci. Technol.* 1992, **6**, 1069.

Otrzymano 28 VII 2006 r.